

PCT/JP03/11062

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

29.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 9月 9日

出願番号
Application Number: 特願2002-262251
[ST. 10/C]: [JP2002-262251]

REC'D 17 OCT 2003

WIPO

PCT

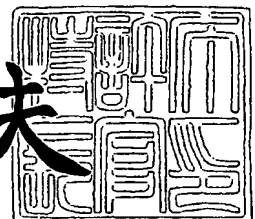
出願人
Applicant(s): NOK株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

【書類名】 特許願

【整理番号】 18993

【提出日】 平成14年 9月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 71/56

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市辻堂新町 4 - 3 - 1 エヌオーケー株式
 会社内

 【氏名】 宇田 徹

【特許出願人】

 【識別番号】 000004385

 【氏名又は名称】 エヌオーケー株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100066005

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 吉田 俊夫

【選任した代理人】

 【識別番号】 100114351

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 吉田 和子

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 006231

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリメタフェニレンイソフタルアミド、ポリビニルピロリドンおよび無機塩を含有する製膜原液を、製膜原液温度を70℃以上に保持したまま二重環状ノズルから吐出させ、乾湿式紡糸した後保湿処理することを特徴とするポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜の製造法。

【請求項2】 請求項1記載の方法により製造されたポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜。

【請求項3】 温度100℃、湿度80%の湿熱条件下で1000時間以上湿熱処理した後の多孔質中空糸膜の破断強度が10MPa以上、破断伸びが80%以上であり、かつ破断伸びが湿熱処理前の80%以上を保持している請求項2記載のポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜。

【請求項4】 加湿膜として用いられる請求項2または3記載のポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜。

【請求項5】 固体高分子型燃料電池用加湿膜として用いられる請求項4記載のポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜の製造法に関する。さらに詳しくは、固体高分子型燃料電池用加湿膜などとして有効に用いられるポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜の製造法に関する。

【0002】

【従来技術】

固体高分子型燃料電池に使用される固体高分子電解質膜は、水分子をある程度含んだ状態でなくてはイオン伝導性を示さないため、この電解質膜が乾燥すると発電効率の急激な低下をもたらす。一方、電解質膜が水で濡れすぎた場合も、ガスが拡散しなくなるため、発電効率が低下する。このため安定して高い出力を得

るには、電解質膜を適度に加湿する必要がある。電解質膜を加湿する方法としては、バブラー加湿方式、水蒸気添加方式および加湿膜方式などが挙げられるが、これらの中でも排ガス中に含まれる水蒸気のみを水蒸気選択透過膜、すなわち加湿膜を介して供給ガスに移動させ、電解質膜を加湿する加湿膜方式が、加湿器を軽量、小型化できる点で有望であるとされている。

【0003】

この加湿膜方式で使われる加湿膜の形状としては、膜モジュールとした場合の単位体積当りの透過面積が大きい中空糸形状が望ましい。また、燃料電池、特に移動体用燃料電池の電解質膜の加湿には、極めて高い加湿能力が求められるため、膜形態としては、水蒸気の毛管凝縮により高い透過速度が得られる点とこの凝縮により他の気体をバリヤできる点で多孔質膜が望ましい。

【0004】

さらに、燃料電池、特に移動体用燃料電池には、長時間にわたって作動可能な耐久性が求められるため、加湿膜に対しても高温高湿環境下で長時間劣化しない耐湿熱性が求められる。しかしながら、耐湿熱性を満足しようとした場合、加湿性能が低い加湿膜となってしまう、耐湿熱性と加湿性能の二つの性能を同時に満足させることは困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐湿温性と加湿性能とにすぐれ、固体高分子型燃料電池用加湿膜などとして有効に用いられるポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜の製造法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、ポリメタフェニレンイソフタルアミド、ポリビニルピロリドンおよび無機塩を含有する製膜原液を、製膜原液温度を70℃以上に保持したまま二重環状ノズルから吐出させ、乾湿式紡糸した後保湿処理してポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜を製造することによって達成される。

【0007】

【発明の実施の形態】

ポリメタフェニレンイソフタルアミドとしては次のような繰り返し単位



が用いられ、実際には市販品であるデュポン社製品ノーメックスや帝人製品コーネックスなどを用いることができる。ポリメタフェニレンイソフタルアミドは、それと添加剤および有機溶媒からなる製膜原液中、約12～35重量%、好ましくは16～25重量%を占めるような割合で用いられる。

【0008】

ポリビニルピロリドンは、その分子量が約10,000～1,200,000、好ましくは約10,000～50,000のものが、製膜原液中約2～15重量%、好ましくは約4～8重量%占めるような割合で用いられる。ポリビニルピロリドンの添加割合がこれよりも少ないと水蒸気透過速度が低くなり、一方これ以上多いとメタ型アラミドの溶解性が低下するようになる。

【0009】

また、無機塩としては、塩化カルシウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、臭化ナトリウム等のハロゲン化物、硝酸カリウム、硝酸亜鉛、硝酸アルミニウム等の硝酸塩、炭酸カリウム等の炭酸塩、チオシアン化カルシウム等のチオシアン化物などが用いられ、好ましくは塩化カルシウム、塩化リチウムが用いられる。これらの無機塩は、製膜原液中約2～20重量%、好ましくは約8～12重量%占めるような割合で用いられる。この添加割合がこれよりも少ないかまたは多いと、有機溶媒中へのメタ型アラミドの溶解性が低下するようになる。

【0010】

以上の各成分を溶解させ、製膜溶液への残部を形成する有機溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン等のアミド系溶媒が用いられる。

【0011】

ポリフェニレンイソフタルアミドに無機塩またはポリビニルピロリドン等の水溶性重合体を添加した製膜原液を乾湿式紡糸して多孔質中空糸膜を製造すること

は、特開平10-52631号公報などに記載されているが、ここでの乾湿式紡糸は室温下で行われている。乾湿式紡糸を室温下で行うと、後記比較例4の結果に示されるように、水蒸気透過速度に対する空気透過速度の比である分離係数の値が小さくなり、加湿性能が低下したもののしか得られない。

【0012】

本発明においては、ポリメタフェニレンイソフタルアミド、ポリビニルピロリドンおよび無機塩を含有する製膜原液を均一な1相溶液として調製した上、製膜原液温度を70℃以上、好ましくは90～110℃に保持したまま二重環状ノズルから吐出させ、乾湿式紡糸することが行われる。

【0013】

このような製膜原液温度の保持は、一般には原液タンク、配管部分および二重環状ノズルをこのような温度に加熱しておくことにより達成される。この温度が70℃以下では、製膜原液の粘度が高くなるため製膜が困難となったり、また製膜できたとしても、加湿性能や他の気体のバリヤ性の低い多孔質中空糸膜しか得られない。

【0014】

乾湿式紡糸に際しては、水、ポリビニルピロリドン水溶液等が芯液として用いられ、また凝固浴としては水によって代表される水性液が用いられる。

【0015】

乾湿式紡糸された多孔質中空糸膜は、濃度約5～50重量%、好ましくは約10～30重量%の保湿剤水溶液中に浸漬させて保湿処理される。保湿剤としては、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリグリセリン等の多価アルコールまたはポリビニルピロリドンなどが用いられる。

【0016】

【発明の効果】

本発明に係るポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜は、耐湿熱性および加湿特性にすぐれており、また機械的強度や気体バリヤ性の点でも良好であるので、加湿膜として有効に用いることができ、具体的には固体高分子型燃料電池用加湿膜、特に移動体用固体高分子型燃料電池加湿膜として好適に使用さ

れる。また、除湿装置などにも使用される。

【0017】

耐湿温性および機械的強度についていえば、温度が100℃、湿度が80%の湿熱環境下で1000時間以上湿熱処理した後の多孔質中空糸膜の破断強度は10MPa以上、破断伸びが80%以上であり、かつ破断伸びが湿熱処理前の80%以上保持しているものが得られている。

【0018】

【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0019】

実施例

ポリメタフェニレンイソフタルアミド	16.39重量部
(デュポン社製品ノーメックス)	
塩化カルシウム	9.09 〳
ポリビニルピロリドン(平均分子量40,000)	3.64 〳
ジメチルアセトアミド	70.91 〳

よりなる均一な1相状態の製膜原液を、いずれも100℃に加熱された原液タンク、配管部分および二重環状ノズルを通して乾湿式紡糸し、25℃の水凝固浴中に押出し、これを通過させた後、ロールに巻き取った。次いで、得られた中空糸膜を20重量%グリセリン水溶液中に12時間浸漬した後、膜を十分に乾燥させた。

【0020】

このようにして得られたポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜(外径680 μ m、内径450 μ m)を、枝別れした金属管(SUS製チューブの両端に、互いに反対方向に向けたT字型チューブ継手を接続したもの)内に2本入れ、膜の有効長が15cmになるように、複合中空糸膜両端部をエポキシ樹脂系接着剤で封止して、ペンシルモジュールを作製した。

【0021】

この中空糸膜の内側には、温度80℃、湿度80%の湿潤空気を0.5MPaの加圧下、0.25NL/分の流量で供給し、またその外側には、温度80℃、湿度0%のドライ空気

を1.2MPaの加圧下、0.28NL/分の流量で流し、中空糸膜の内側から外側へ透過した水蒸気によって加湿されたスイープ空気を、冷却されたトラップ管を通すことによってスイープ空気中の水蒸気を採取し、その水蒸気重量から加湿性能の指針である水蒸気透過速度(P_{H_2O})を算出した。

【0022】

また、モジュール内の中空糸膜の内側に、温度80℃の乾燥空気を0.2MPaの加圧下にデッドエンド方式により供給し、複合中空糸膜の外側に透過した空気を容積分法により求め、空気透過速度(P_{AIR})および水蒸気透過速度に対する空気透過速度の比である分離係数($\alpha_{H_2O/AIR}$)を算出した。

【0023】

さらに、この多孔質中空糸膜を、温度100℃、湿度80%の恒温恒湿槽に入れて100時間の湿熱処理を行った後、標点間距離50mm、引張速度30mm/分の条件下で引張試験を行い、破断強度および破断伸びを算出すると共に、湿熱処理前の破断伸びに対する湿熱処理後の破断伸びの比として破断伸び保持率を算出した。

【0024】

比較例 1

実施例において、塩化カルシウムおよびポリビニルピロリドンを追加しないで製膜原液を調製しようとしたが、ポリメタフェニレンイソフタルアミドは膨潤するのみで、ジメチルアセトアミドに溶解することはなかった。

【0025】

比較例 2

実施例において、塩化カルシウムを追加しないで製膜原液を調製しようとしたが、ポリメタフェニレンイソフタルアミドは膨潤するのみで、ジメチルアセトアミドに溶解することはなかった。

【0026】

比較例 3

実施例において、ポリビニルピロリドンを追加しないで製膜原液を調製しようとしたが、製膜原液は70℃以上で白濁し、2相に分離した。

【0027】

比較例 4

実施例において、原液タンク、配管部分および二重環状ノズルを加熱せず、室温(25℃)下で乾湿式紡糸して、得られたポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜(外径700 μ m、内径480 μ m)について同様の測定を行った。

【0028】

比較例 5

実施例において、保湿処理を行わずに膜を十分に乾燥させて得られたポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜(外径680 μ m、内径450 μ m)について同様の測定が行われた。

【0029】

比較例 6

ポリアミドイミド(アモコ・ジャパン製品トーロン4000T)	20重量部
ポリビニルピロリドン(平均分子量40,000)	4 %
ジメチルアセトアミド	76 %

よりなる均一な1相状態の製膜原液を、室温(25℃)の原液タンク、配管部分および二重環状ノズルを通して乾湿式紡糸し、以下実施例と同様に保湿処理迄を行って得られたポリアミドイミド多孔質中空糸膜(外径650 μ m、内径420 μ m)について、同様の測定が行われた。

【0030】

以上の実施例および各比較例における測定結果は、次の表に示される。

表

測定項目	実施例	比-4	比-5	比-6
[膜性能]				
P_{H2O} [cm ³ (STP)/cm ² ・秒・cmHg]	3.7×10^{-3}	5.3×10^{-4}	5.4×10^{-3}	6.2×10^{-3}
P_{AIR} [cm ³ (STP)/cm ² ・秒・cmHg]	7.6×10^{-8}	9.0×10^{-7}	4.1×10^{-6}	1.9×10^{-8}
$\alpha_{H2O/AIR}$	49000	580	1300	380000
[湿熱処理後の機械的強度]				
破断強度 (MPa)	10.8	12.6	10.8	7.8
破断伸び (%)	88	75	86	15

破断伸び保持率

(%)

89

92

85

36

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐湿温性と加湿性能とにすぐれ、固体高分子型燃料電池用加湿膜などとして有効に用いられるポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜の製造法を提供する。

【解決手段】 ポリメタフェニレンイソフタルアミド、ポリビニルピロリドンおよび無機塩を含有する製膜原液を、製膜原液温度を70℃以上に保持したまま二重環状ノズルから吐出させ、乾湿式紡糸した後保湿処理してポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜を製造する。得られたポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜は、温度100℃、湿度80%の湿熱条件下で1000時間以上湿熱処理した後の破断強度が10MPa以上、破断伸びが80%以上であり、かつ破断伸びが湿熱処理前の80%以上を保持している。

特願 2 0 0 2 - 2 6 2 2 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 3 8 5]

- | | |
|----------|---------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都港区芝大門 1 丁目 1 2 番 1 5 号 |
| 氏 名 | エヌオーケー株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 3 年 7 月 4 日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 東京都港区芝大門 1 丁目 1 2 番 1 5 号 |
| 氏 名 | N O K 株式会社 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.